

OXYGEN SENSOR

Publication number: JP4025755 (A)

Publication date: 1992-01-29

Inventor(s): YAMAMOTO KAZUHIRO

Applicant(s): JAPAN ELECTRONIC CONTROL SYST

Classification:

- **international:** G01N27/409; G01N27/409; (IPC1-7): G01N27/409

- **European:**

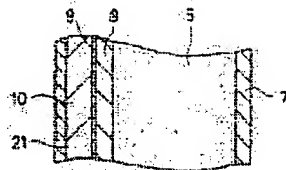
Application number: JP19900132028 19900522

Priority number(s): JP19900132028 19900522

Abstract of JP 4025755 (A)

PURPOSE: To obtain an oxygen sensor capable of stably detecting the concn. of high-temp. exhaust gas in a long time by mixing platinum black with metallic oxide which is stable at high temp. and forming the outermost layer coating the protective layer of a catalytic layer of this mixture.

CONSTITUTION: The outside of a protective layer 10 is coated with a pasty solvent 23 consisting of the mixture of platinum black and titania. Thereafter the outermost layer 21 is formed by roasting the coated layer at 1200 - 1400 deg.C. The surface of the outermost layer 21 forms the uneven shape and the specific surface area is drastically enlarged and also durability at high temp. is enhanced. The impurities contained in exhaust gas are effectively prevented in a long period from being infiltrated into the vapor deposited layer 9 of platinum. Thereby the concn. of exhaust gas is stably detected for a long period.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平4-25755

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成4年(1992)1月29日

G 01 N 27/409

6923-2 J G 01 N 27/58

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥発明の名称 酸素センサ

②特 願 平2-132028

②出 願 平2(1990)5月22日

⑦発 明 者 山 本 一 博 群馬県伊勢崎市粕川町1671番地1 日本電子機器株式会社
内

⑧出 願 人 日本電子機器株式会社 群馬県伊勢崎市粕川町1671番地1

④代 理 人 弁理士 広瀬 和彦

明 糸田 孝

1. 発明の名称

酸素センサ

2. 特許請求の範囲

センサ本体と、基端側が該センサ本体に取付けられ、先端側が該センサ本体外に突出し、ジルコニアにより形成された酸素濃度検出素子とからなり、該酸素濃度検出素子の内、外面には内側電極、外側電極を設けると共に、該酸素濃度検出素子の外面には、該外側電極を外側から覆う触媒層と、該触媒層を外側から覆う保護層と、該保護層を外側から覆い、排気ガス中の不純物が前記触媒層に向けて侵入するのを防止する最外層とを設けてなる酸素センサにおいて、前記最外層は高温で安定な金属酸化物に白金ブラックを混合して形成したことを特徴とする酸素センサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、例えば自動車等の排気管等に取付けられ、排気ガス中の酸素濃度を検出するのに好適

に用いられる酸素センサに関する。

〔従来の技術〕

一般に、自動車等のエンジンにあっては、空燃比を最適にフィードバック制御するため、排気管等に酸素センサ(0₂センサ)を取付けて、排気ガス中の酸素濃度を逐一検出するようにしている。

そこで、第3図ないし第6図に従来技術によるチューブ型の酸素センサを示す。

図中、1は段付筒状のセンサ本体を示し、該センサ本体1は、一端側外周におねじ部2Aが形成され、他端側が筒状の嵌合部2Bとなったホルダ2と、一端側が該ホルダ2の嵌合部2Bにカシメ部3A、3A、…により固着され、他端側に環状の段部3B、縮径部3Cが形成されたキャップ3とからなり、これらはステンレス鋼等の金属材料によって形成されている。そして、該センサ本体1は後述のジルコニアチューブ5を排気管(図示せず)内に突出させるべく、ホルダ2のおねじ部2Aが排気管に螺着されるようになっている。4

はセンサ本体1内に配設された絶縁筒体を示し、該絶縁筒体4はアルミナ等のセラミック材料により形成されている。

5は基端側がホルダ2の肩部2Cにリング状のワッシャ6を介して取付けられ、先端側がホルダ2外に突出した酸素濃度検出素子としてのジルコニアチューブを示し、該ジルコニアチューブ5は、例えば単斜晶相に対する正方晶相の重量比が所定比率となったジルコニア(ZrO_2 、重量比88.76%)の粉体にイットリア(Y_2O_3 、重量比8.84%)の粉体およびバインダを混合して焼成することにより、第4図等にも示す如く断面U字形状に形成され、焼成時にはジルコニアとイットリアとからなる立方晶相75%程度の固体電解質層を構成し、水浸入等に対する耐熱衝撃性を高めるようになっている。そして、該ジルコニアチューブ5の基端側は大径の開口部5Aとなり、先端側は閉塞端5Bとなっている。

7, 8はジルコニアチューブ5の内、外面にそれぞれ設けられた内側電極、外側電極を示し、該

電極7, 8は白金(重量比90%)とジルコニア(重量比10%)とからなるペースト状の材料をジルコニアチューブ5の内、外面に塗布することにより、帯状に伸長して形成されている。そして、内側電極7はジルコニアチューブ5の開口部5A端面まで引出し部7Aとなって伸び、該引出し部7Aは後述のコンタクトプレート11と接続されている。また、外側電極8はホルダ2の肩部2Cにワッシャ6を介して接続され、アースされるようになっている。

9は外側電極8の上側からジルコニアチューブ5の外面に全周に亘ってコーティングされた触媒層としての白金蒸着層を示し、該白金蒸着層9は、第4図、第5図中に示す如くジルコニアチューブ5と外側電極8を覆うようにジルコニアチューブ5の外面に全周に設けられている。そして、該白金蒸着層9はジルコニアチューブ5の内、外での酸素濃度の差により、外側電極8と内側電極7との間に発生する起電力を触媒作用で増幅させ、この起電力は内側電極7からコンタクトプレ

ート12等を介して外部に検出信号として出力するようになっている。10は多孔質のスピネル層等からなる保護層を示し、該保護層10は、前記白金蒸着層9の外面に全周に設けられ、該白金蒸着層9の保護を行うようになっている。11は最外層を示し、該最外層11は、前記保護層10を覆うように保護層10の外面に全周に設けられ、該最外層11は、排気ガス中の鉛(Pb)、リン(P)、ケイ素(Si)等の不純物による被毒対策としてアルミナ(Al_2O_3)に白金(Pt)を担持させた白金担持のγ-アルミナ等により形成されている。なお、白金蒸着層9は0.5μm程度の薄膜によって形成され、2mm程度の肉厚のジルコニアチューブ5、20μm程度の電極7, 8および50μm程度の保護層10と比較して非常に薄く形成されるから、第4図中では省略しているものの、保護層10と同様にジルコニアチューブ5の全周に亘って設けられている。また、第3図中では該保護層10、白金蒸着層9および最外層11を省略して示している。

12は絶縁筒体4内に配設されたコンタクトプレートを示し、該コンタクトプレート12は導電性の金属板を曲げ加工することにより形成され、その一端側には円板状のコンタクト部12Aが、他端側には外部に導出されるリード線13と接続された接続部12Bがそれぞれ設けられている。そして、該コンタクトプレート12のコンタクト部12Aはジルコニアチューブ5の開口部5A端面と絶縁筒体4との間にディスクスプリング14のばね荷重で挟持され、内側電極7の引出し部7Aと接続されている。さらに、15はキャップ3の縮径部3C内に配設され、リード線13の周囲をシールしているシール部材、16はジルコニアチューブ5を保護すべく、ホルダ2に固着されたプロテクタを示し、該プロテクタ16には排気ガス導入用の長孔16A, 16A, …が形成されている。

このように構成される従来技術の酸素センサでは、センサ本体1をおねじ部2Aを介して排気管等に螺着することにより、ジルコニアチューブ5

の先端側をプロテクタ16と共に排気管内に突出させて、排気ガス中の酸素濃度の検出を行うようになっている。即ち、排気ガスは空気と燃料との混合気を燃焼させた廃ガスであるから、排気ガス中の酸素濃度はジルコニアチューブ5の内側の大きさに比較して低下し、ジルコニアチューブ5の内側と外側とは大きな酸素濃度差が生じる。

このため、固体電解質からなるジルコニアチューブ5には内側から外側へと酸素イオンが通り抜けるようになり、内側電極7と外側電極8との間には起電力が生じる。そして、この起電力は排気ガス中の酸素濃度に応じて増減するから、第6図に示す如く酸素濃度の検出信号として、コンタクトプレート12、リード線13等を介して外部のコントロールユニット(図示せず)に出力され、該コントロールユニットではこの検出信号に基づいて燃料噴射量等を補正し、空燃比をフィードバック制御するようになっている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、上述した従来技術の酸素センサは、

ンサによる空燃比の制御特性が変化していることが分かる。このため、常に酸素センサから正確な酸素濃度の検出が不可能になり、適確な燃料噴射量等の補正、空燃比のフィードバック制御が不可能になるという問題が生じる。

本発明は上述した従来技術の問題点に鑑みなされたもので、本発明は高温の排気ガス中でも長時間に亘り安定して酸素濃度の検出ができ、耐久性を大幅に向上できるようにした酸素センサを提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

上述した問題点を解決するために本発明が採用する構成の特徴は、最外層を高温で安定な金属酸化物に白金ブラックを混合して形成したことにある。

〔作用〕

上記構成により、白金ブラックを含む金属酸化物からなる最外層は高温に強いために、高温排気ガス中でも最外層の劣化を防止することができ、排気ガス中の不純物が触媒層へと侵入するのを長

一般に排気管内に設けられ、高温の排気ガス中におかれるから、最外層11の材料である白金担持のγ-アルミナはジルコニアチューブ5の製造時に800℃位で焼成することにより最外層11を形成するようになっている。しかし、実際の使用時には排気ガスの温度が焼成温度(800℃)以上になることがあり、最外層11は高温に長時間さらされると、白金担持のγ-アルミナがα-アルミナに相転位して、割れ等が生じてしまい、排気ガス中の鉛、リン、ケイ素等の不純物が最外層11から保護層10を介して白金蒸着層9へと侵入し、この白金蒸着層9を劣化させて、酸素センサによる空燃比の制御特性が変化してしまうという問題がある。

即ち、第7図に示す如く排気ガス温度800℃の状態では酸素センサの耐久試験を行った結果、特性線14のように経過時間が300時間までの間に最外層11が劣化し、さらに経過時間が300時間以上になると白金蒸着層9の劣化が生じて制御特性が変化してしまい、これによっても酸素セ

ンサによる空燃比の制御特性が変化していることが分かる。このため、常に酸素センサから正確な酸素濃度の検出が不可能になり、適確な燃料噴射量等の補正、空燃比のフィードバック制御が不可能になるという問題が生じる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を第1図および第2図に基づいて説明する。なお、実施例では前述した従来技術と同一の構成要素に同一の符号を付し、その説明を省略するものとする。

図中、21は従来技術で述べた最外層11と同様に、ジルコニアチューブ5の外周面側に保護層10を覆うように設けられた最外層を示し、該最外層21は高温で安定な金属酸化物、例えばチタニア(TiO_2)に白金ブラックを混合した混合物により形成されている。

ここで、前記最外層21のジルコニアチューブ5への形成方法を第2図に示し説明する。

図中、22は容器、23は該容器22内に収容され、チタニアに白金ブラックを混合して有機溶剤によりペースト状にした溶剤で、該溶剤23は、例えば50重量%の白金ブラックをチタニアの粉体に添加し、これを有機溶媒によりペースト

状に溶かすことにより形成されている。そして、この溶剤 23 は前記ジルコニアチューブ 5 の保護層 10 を被覆するように該保護層 10 の表面に二点鎖線で示す如く塗布され、その後 1000℃ 以上、望ましくは 1200℃ ～ 1400℃ 程度の温度下でジルコニアチューブ 5 と共に焼成することにより最外層 21 を安定した状態に形成するようになっている。

本実施例による酸素センサは上述の如き構成を有するもので、その基本的動作については従来技術によるものと格別差異はない。

然るに本実施例では、保護層 10 の外側に白金ブラックとチタニアの混合物からなるペースト状の溶剤 23 を塗布した後、これを 1200℃ ～ 1400℃ 程度の温度下で焼成することにより最外層 21 を形成し、該最外層 21 で保護層 10 を覆う構成としているから、該最外層 21 の表面は白金ブラックの粒子により凸凹の形状となつて、その比表面積を大幅に拡大できると共に、高温下での耐久性を向上でき、排気ガス中に含まれる

鉛、リン、ケイ素等の不純物が白金蒸着層 9 へと侵入するのを長期に亘り効果的に防止することができる。

即ち、従来技術のものと同様に高温の排気ガスにより当該酸素センサの耐久試験を行った結果、第 7 図中に点線で示す特性線 24 の如く、600 時間に及ぶ耐久時間でもその制御特性が殆ど変化せず、高温排気ガスにより最外層 21 に割れ等が全く発生せず、白金蒸着層 9 の劣化を効果的に防止できることが確認された。

従って、本実施例によれば長期に亘り安定して酸素濃度の検出行うことができ、酸素センサの寿命を延ばすことができると共に、燃料噴射量等の補正、空燃比のフィードバック制御を適確に長期に亘って行うことができる。

なお、前記実施例では最外層 21 の金属酸化物にチタニアを用いた場合を例に挙げて説明したが、これに替えてジルコニア (ZrO_2) 等の高温で安定な金属酸化物を用いることも可能である。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は本発明の実施例を示し、第 1 図はジルコニアチューブの先端側要部を拡大して示す詳細断面図、第 2 図は最外層の形成工程を示す説明図、第 3 図ないし第 7 図は従来技術を示し、第 3 図は酸素センサの全体構成を示す縦断面図、第 4 図はジルコニアチューブの縦断面図、第 5 図は第 4 図中のジルコニアチューブの先端側要部を拡大して示す詳細断面図、第 6 図は検出信号の特性線図、第 7 図は酸素センサによる空燃比制御の耐久試験結果を、従来技術と本実施例と対比して示す特性線図である。

1 … センサ本体、5 … ジルコニアチューブ (酸素濃度検出素子)、7 … 内側電極、8 … 外側電極、9 … 白金蒸着層 (触媒層)、10 … 保護層、21 … 最外層。

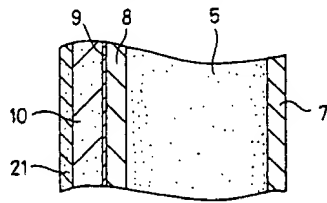
また、前記実施例では酸素濃度検出素子としてジルコニアチューブ 5 を用いるチューブ型を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限らず、例えばジルコニアにより平板状に形成されたプレート型の酸素濃度検出素子を用いてもよく、この場合には外側電極側、即ち排気ガスに直接接する最外層を白金ブラックとチタニア等の金属酸化物とで形成すればよい。

〔発明の効果〕

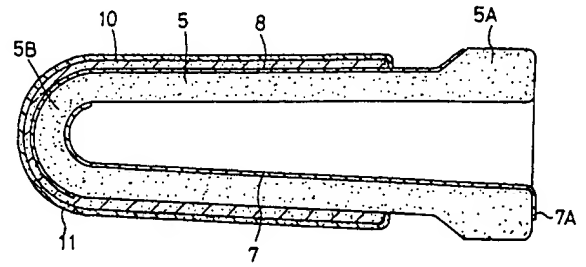
以上詳述した通り、本発明によれば、酸素濃度検出素子の保護層の外側を覆う最外層を、白金ブラックと高温で安定な金属酸化物との混合物で形成するようにしたから、高温下で最外層に割れ等が生じるのを防止でき、排気ガス中に含まれる不純物が触媒層へと侵入するのを確実に防止することができ、高温耐久性を大幅に向上できる。従って、酸素センサの特性不良を防止でき、高温排気ガス中での長期間の使用にも安定した酸素濃度の検出を行うことができ、酸素センサの寿命を延ばすことができる。

特 許 出 願 人 日本電子機器株式会社
代理人 弁理士 広 瀬 和 彦

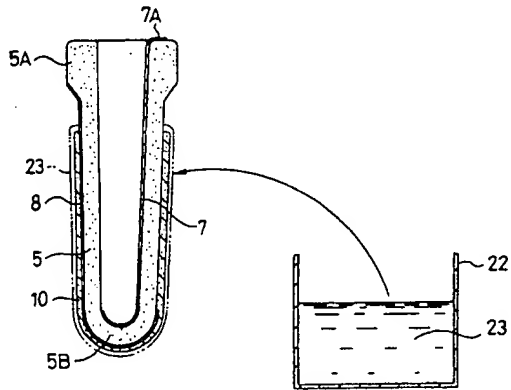
第 1 図



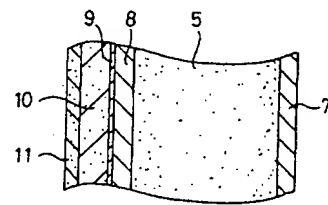
第 4 図



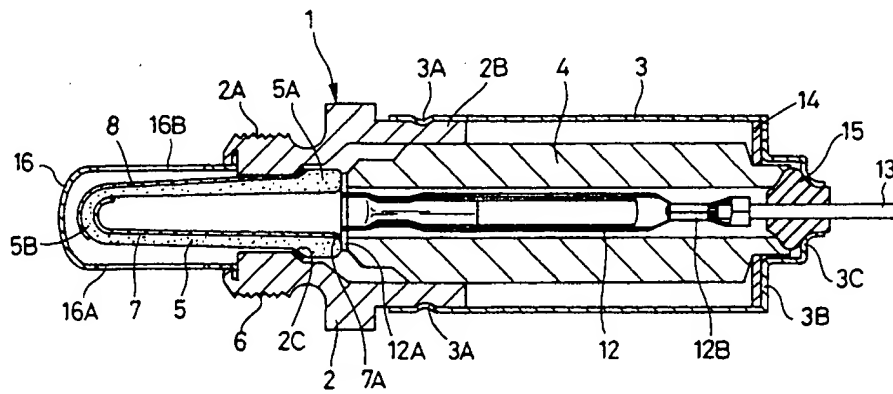
第 2 図



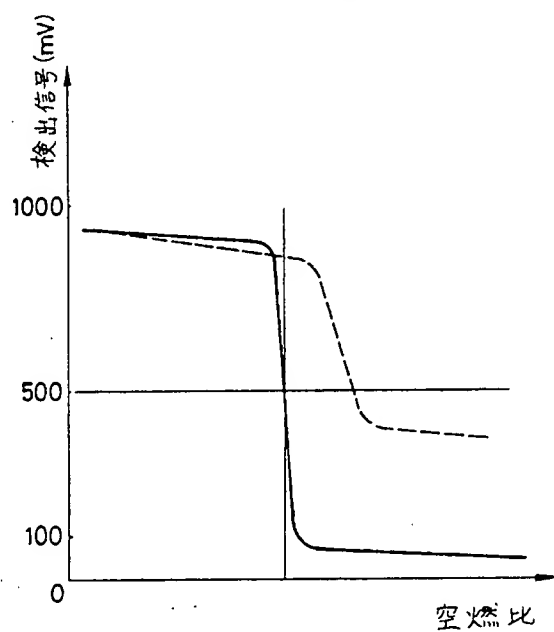
第 5 図



第 3 図



第 6 図



第 7 図

